

SPME Arrow を用いた日本酒中の DMTS の分析

ジメチルトリスルフィド (DMTS) は日本酒の老香 (ひねか) の主成分とされています。老香は日本酒の劣化臭で、日本酒中に含まれる酵素によって発生することが知られています。そのため、DMTS の測定による日本酒の品質管理が目されています。

また、DMTS の濃縮方法としては固相マイクロ抽出法 (SPME) が多く報告されています。

本稿では、従来の SPME 法より濃縮効果が高い SPME Arrow を使用し、気相抽出と浸漬抽出にて DMTS の分析を行い比較しました。

N. Tsukamoto

試料

検量線作成用標準試料

DMTS 標準品をエタノールで希釈し、10%エタノール水溶液 10 mL に 1 μL 添加した時に溶液中濃度が 0.05~2 μg/L となるように DMTS 標準液をそれぞれ調製しました。

20 mL スクリューバイアルに塩化ナトリウム 3 g と 10%エタノール水溶液 10 mL を加え、DMTS 標準液を各 1 μL 添加して検量線作成用標準試料を作成しました。

日本酒試料

それぞれの日本酒試料をエタノール濃度が 10%になるように精製水で希釈しました。20 mL スクリューバイアルに塩化ナトリウム 3 g と希釈した試料それぞれ 10 mL を加え、測定用サンプルを作成しました。

検量線

図 1 に検量線を示します。気相抽出、浸漬抽出ともに 0.05 μg/L から 2 μg/L までの濃度範囲で良好な直線性が得られました。

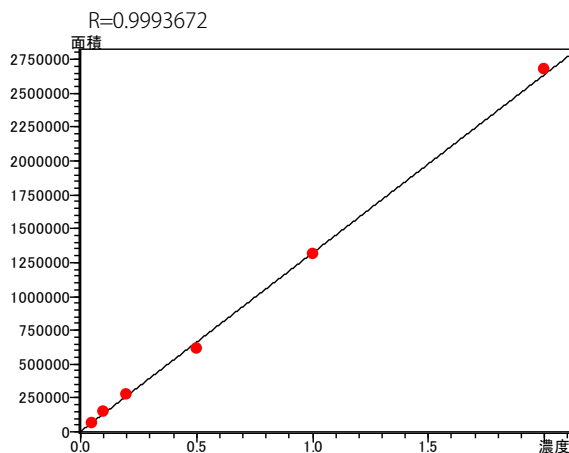
分析条件

使用装置と分析条件を表 1 に示します。

表 1 分析条件

GCMS	: GCMS-QP™2020 NX
オートサンブラ	: AOC-6000
カラム	: InertCap®-PureWAX (長さ 30 m, I.D. = 0.25 mm, df = 0.25 μm)
SPME Arrow 条件	
SPME Arrow	: DVB/Carbon WR/PDMS (気相: 外径 1.1 mm、膜厚 120 μm、長さ 20 mm) (浸漬: 外径 1.5 mm、膜厚 120 μm、長さ 20 mm)
Conditioning Temp.	: 270 °C
Pre Conditioning Temp.	: 5 min
Incubation Temp.	: 35 °C
Incubation Time	: 5 min
Stirrer Speed	: 250 rpm (気相) / 0 rpm (浸漬)
Sample Extract Time	: 30 min (気相) / 15 min (浸漬)
Sample Desorb Time	: 2 min (250 °C : GC 気化室温度)
GC 条件	
気化室温度	: 250 °C
注入モード	: スプリット (スプリット比 20)
パージ流量	: 3.0 mL/min
制御モード	: 線速度一定 (50.5 cm/秒)
カラムオープン温度	: 40 °C (2 分) → (30 °C/分) → 90 °C → (3 °C/分) → 110 °C → (30 °C/分) → 250 °C (5 分)
MS 条件	
インターフェイス温度	: 250 °C
イオン源温度	: 200 °C
測定モード	: SIM
イベント時間	: 0.3 秒
モニターイオン	: m/z126、79

気相抽出



浸漬抽出

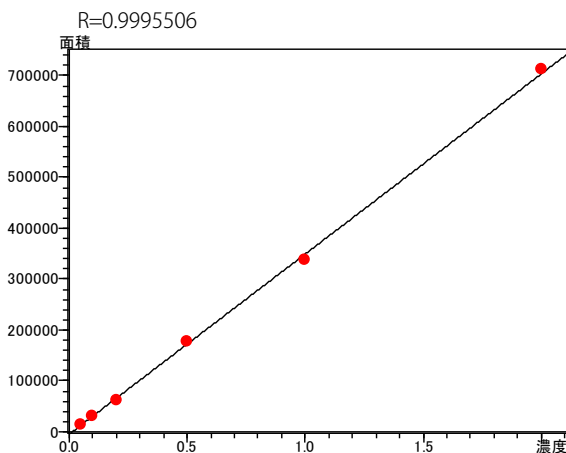


図 1 検量線

■ SIM クロマトグラム

図 2 に、日本酒 (blank) と DMTS 0.05 µg/L 添加日本酒サンプルを測定した際の SIM クロマトグラムを示します。

種類の異なる日本酒を使用しても問題なく DMTS を検出できることが確認できました。

■ 繰り返し分析精度と回収率

表 2 に繰り返し分析精度 (CV 値) と添加回収率を示します。繰り返し分析精度については気相抽出、浸漬抽出ともに 12 % 以下と概ね良好な結果を得ることが可能でした。添加回収率については浸漬抽出では 70 % 以上の回収率が得られましたが、気相抽出では B 社日本酒において回収率が 70 % 未満という結果となりました。

■ まとめ

本稿では SPME Arrow 法を用いた日本酒中の DMTS の測定において、気相抽出法、浸漬抽出法の検討を実施しました。その結果、浸漬抽出法の方がより高い回収率を得られました。また、気相抽出では 30 分の抽出時間を要するのに対し、浸漬抽出ではその半分の 15 分で抽出が可能です。

以上の結果より、SPME Arrow 法を使用した DMTS 分析では浸漬抽出法がより有用であると考えられます。

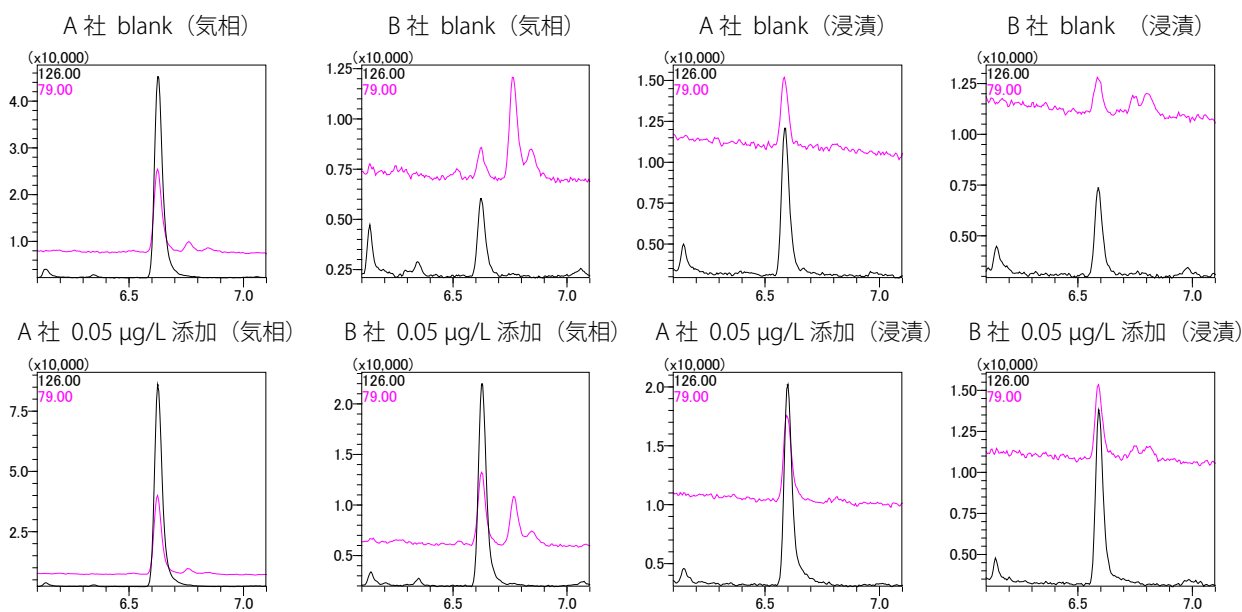


図 2 日本酒中 DMTS SIM クロマトグラム

表 2 繰り返し分析精度と回収率

		気相抽出			浸漬抽出		
		平均値 (µg/L)	CV 値 (%)	回収率 (%)	平均値 (µg/L)	CV 値 (%)	回収率 (%)
A 社	blank	0.088	5.5	-	0.077	2.5	-
	0.05 µg/L 添加	0.146	3.2	116.0	0.114	5.9	74.0
	1 µg/L 添加	0.923	3.0	83.6	0.934	5.1	85.7
B 社	blank	0.005	12	-	0.043	9.3	-
	0.05 µg/L 添加	0.036	3.0	63.2	0.088	2.6	88.8
	1 µg/L 添加	0.661	4.5	65.7	0.817	4.8	77.4

GCMS-QP は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
InertCap は、ジーエルサイエンス株式会社の日本における登録商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年9月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。